

25. 3. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

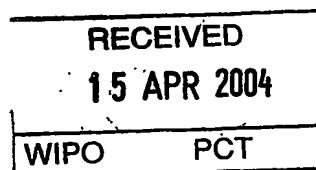
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 3 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 9 3 7 5 0
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 9 3 7 5 0]

出 願 人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

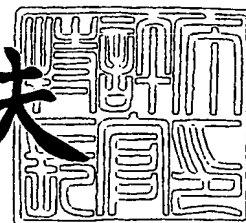


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 2 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P155748

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C251/24

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原 2 丁目 1 0 番 1 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 板垣 誠

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

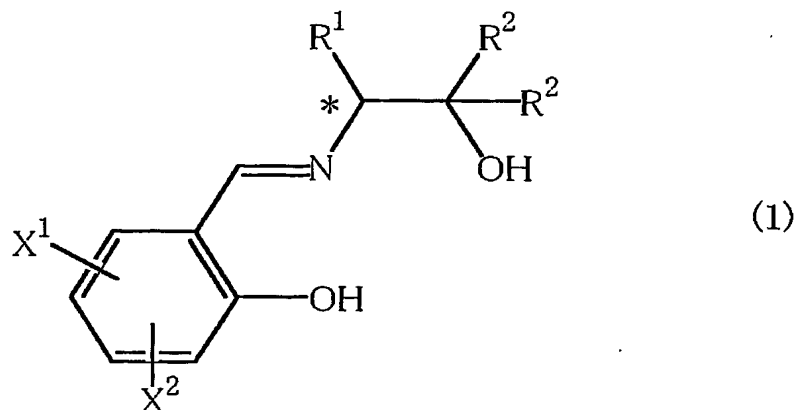
【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学活性な銅錯体およびそれを用いる光学活性なシクロプロパン化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (1)



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ同一または相異なって、低級アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表わす。ここで、低級アルキル基、アラルキル基またはアリール基は置換基を有していてもよい。 X^1 および X^2 はそれぞれ同一または相異なって、低級アルコキシ基、ニトロ基、低級アルコキシカルボニル基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。また、* は不斉炭素原子を表わす。)

で示される光学活性なアミノアルコール化合物と銅化合物とルイス酸を有機溶媒中で反応せしめてなる光学活性な銅錯体。

【請求項 2】

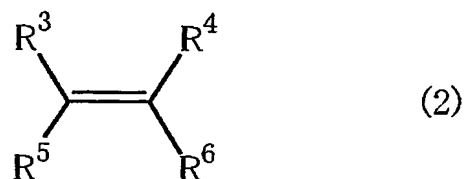
ルイス酸が、チタン化合物、アルミニウム化合物またはホウ素化合物である請求項 1 に記載の光学活性な銅錯体。

【請求項 3】

ルイス酸の使用量が、銅化合物に対して、0.3～5 モル倍である請求項 1 に記載の光学活性な銅錯体。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の光学活性な銅錯体の存在下に、一般式 (2)



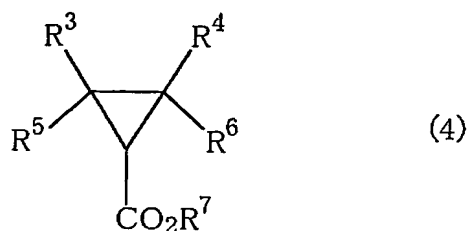
(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ同一または相異なって、水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルケニル基、アリール基またはアラルキル基を表わす。ただし、 R^3 と R^4 が同一の基を表わす場合は、 R^5 と R^6 は互いに異なる基を表わす。)

で示されるプロキラルなオレフィン類と一般式 (3)



(式中、 R^7 は炭素数1～6のアルキル基を表わす。)

で示されるジアゾ酢酸エステル類とを反応させることを特徴とする一般式 (4)



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は上記と同一の意味を表わす。)

で示される光学活性なシクロプロパン化合物の製造方法。

【請求項5】

一般式 (2) で示されるプロキラルなオレフィンが、2, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジエンである請求項4に記載の光学活性シクロプロパン化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な光学活性な銅錯体およびそれを用いる光学活性なシクロプロパン化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

光学活性なシクロプロパン化合物は医薬、農薬の中間体として重要な化合物である。例えば、代表的な光学活性なシクロプロパン化合物である (+) - 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸は、合成ピレスロイド系殺虫剤の酸成分として有用であることが知られている。かかる光学活性シクロプロパン化合物を製造する方法としては、例えば光学活性なサリチリデンアミノアルコール銅錯体触媒の存在下に、2, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジエンとジアゾ酢酸エステル類を反応させる方法（例えば特許文献1、特許文献2参照。）が知られているが、これらの方法は、反応温度が低いほど、光学活性なシクロプロパン化合物の光学純度は高くなるものの、ジアゾ酢酸エステル類の転化率および光学活性なシクロプロパン化合物の収率が低下するため、低温でも良好な触媒活性を示す銅錯体の開発が望まれていた。

【0003】

【特許文献1】

特開昭59-225194号公報

【特許文献2】

特開2001-278853号公報

【0004】

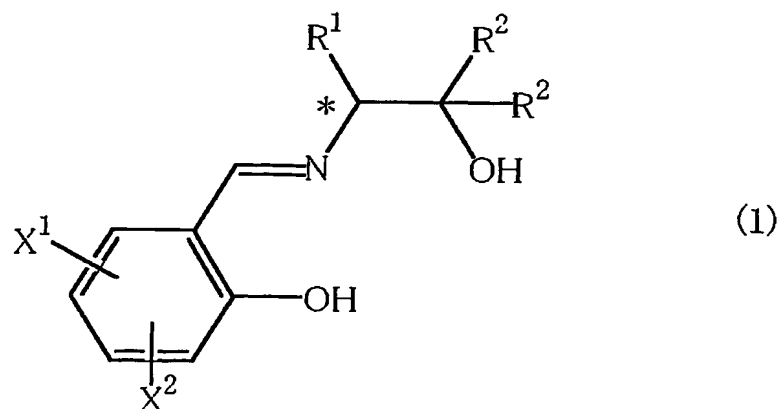
【発明が解決しようとする課題】

このような状況のもと、本発明者らは、プロキラルなオレフィン類とジアゾ酢酸エステル類との反応において、低い反応温度でも良好な触媒活性を示す光学活性な銅錯体を開発すべく、鋭意検討を重ねた結果、光学活性なアミノアルコールと銅化合物とルイス酸を反応させて得られる新規な光学活性な銅錯体が、低い反応温度においても、高い触媒活性を示し、収率よく、また光学純度よく光学活性なシクロプロパン化合物を製造することができることを見だし、本発明に至った。

【0005】

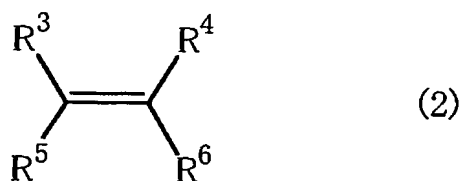
【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、一般式(1)



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ同一または相異なって、低級アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表わす。ここで、低級アルキル基、アラルキル基またはアリール基は置換基を有していてもよい。 X^1 および X^2 はそれぞれ同一または相異なって、低級アルコキシ基、ニトロ基、低級アルコキシカルボニル基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。また、* は不斉炭素原子を表わす。)

で示される光学活性なアミノアルコール化合物と銅化合物とルイス酸を有機溶媒中で反応せしめてなる光学活性な銅錯体および前記光学活性な銅錯体の存在下に、一般式 (2)



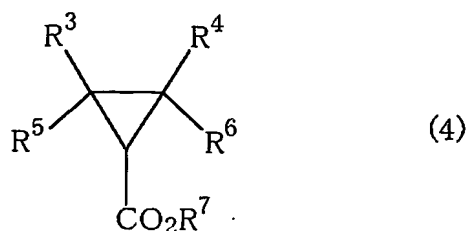
(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ同一または相異なって、水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルケニル基、アリール基またはアラルキル基を表わす。ただし、 R^3 と R^4 が同一の基を表わす場合は、 R^5 と R^6 は互いに異なる基を表わす。)

で示されるプロキラルなオレフィン類と一般式 (3)



(式中、 R^7 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表わす。)

で示されるジアゾ酢酸エステル類とを反応させることを特徴とする一般式 (4)



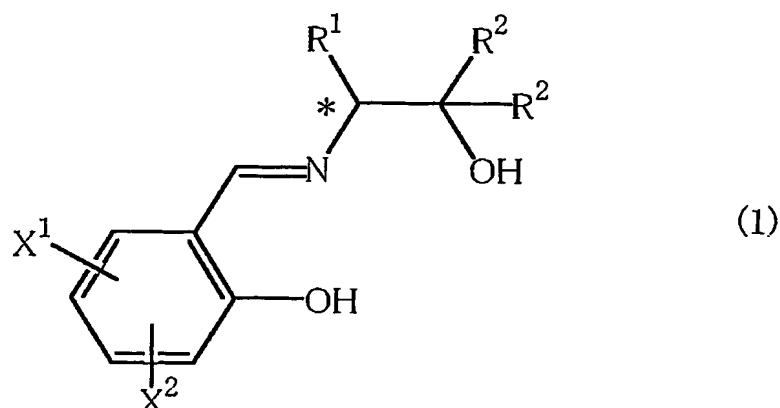
(式中、R³、R⁴、R⁵、R⁶ および R⁷ は上記と同一の意味を表わす。)

で示される光学活性なシクロプロパン化合物の製造方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

まず、本発明の新規な化合物である一般式 (1)



で示される光学活性なアミノアルコール化合物（以下、光学活性なアミノアルコール化合物 (1) と略記する。）と銅化合物とルイス酸を有機溶媒中で反応せしめてなる光学活性な銅錯体について説明する。

【0007】

上記光学活性なアミノアルコール化合物 (1) の式中、R¹ および R² はそれぞれ同一または相異なって、低級アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表わし、かかる低級アルキル基、アラルキル基またはアリール基は置換基を有していてもよい。また、*は不斉炭素原子を表わす。

【0008】

低級アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基が挙げられる。かかる低級アルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～4の低級

アルコキシ基等が挙げられる。アリール基としては、例えばフェニル基等が挙げられる。かかるアリール基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば前記低級アルキル基、前記低級アルコキシ基等が挙げられる。かかる置換基で置換されたアリール基としては、例えば2-メトキシフェニル基、2-n-ブトキシ-5-tert-ブチルフェニル基、2-オクチルオキシ-5-tert-ブチルフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としては、例えば上記したアリール基と低級アルキル基とから構成されるものが挙げられ、具体的にはベンジル基、2-メトキシベンジル基等が挙げられる。

【0009】

また、上記光学活性なアミノアルコール化合物(1)の式中、X¹およびX²はそれぞれ同一または相異なって、低級アルコキシ基、ニトロ基、低級アルコキシカルボニル基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。低級アルコキシカルボニル基としては、前記低級アルコキシ基とカルボニル基とから構成されるもの、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子等が挙げられる。

【0010】

かかる光学活性なアミノアルコール化合物(1)としては、例えば(R)-N-(3-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3,5-ジニトロサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3-クロロサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-クロロサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3,5-ジクロロサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3-フルオロサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-フルオロサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジフェニル-1-プロパノール、

【0011】

(R)-N-(3-ブロモサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-ブロモサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3-メトキシカルボニルサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-メトキシカルボニルサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3-シアノサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-シアノサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3-フルオロ-5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3-メトキシサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-メトキシサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジフェニル-1-プロパノール、

【0012】

(R)-N-(3-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール、(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール、(R)-N-(3, 5-ジニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール、(R)-N-(3-クロロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール、(R)-N-(5-クロロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール、(R)-N-(3, 5-ジクロロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール、(R)-N-(3-フルオロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール、(R)-N-(5-フルオロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール、

【0013】

(R)-N-(3-ブロモサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール、(R)-N-(5-ブロモサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール、(R)

) -N- (3-メトキシカルボニルサリチリデン) -2-アミノ-1, 1-ジ (2-メトキシフェニル) -1-プロパノール、(R) -N- (5-メトキシカルボニルサリチリデン) -2-アミノ-1, 1-ジ (2-メトキシフェニル) -1-プロパノール、(R) -N- (3-シアノサリチリデン) -2-アミノ-1, 1-ジ (2-メトキシフェニル) -1-プロパノール、(R) -N- (5-シアノサリチリデン) -2-アミノ-1, 1-ジ (2-メトキシフェニル) -1-プロパノール、(R) -N- (3-フルオロ-5-ニトロサリチリデン) -2-アミノ-1, 1-ジ (2-メトキシフェニル) -1-プロパノール、(R) -N- (3-メトキシサリチリデン) -2-アミノ-1, 1-ジ (2-メトキシフェニル) -1-プロパノール、(R) -N- (5-メトキシサリチリデン) -2-アミノ-1, 1-ジ (2-メトキシフェニル) -1-プロパノール、

【0014】

(R) -N- (3-ニトロサリチリデン) -2-アミノ-1, 1-ジ (5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル) -1-プロパノール、(R) -N- (5-ニトロサリチリデン) -2-アミノ-1, 1-ジ (5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル) -1-プロパノール、(R) -N- (3, 5-ジニトロサリチリデン) -2-アミノ-1, 1-ジ (5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル) -1-プロパノール、(R) -N- (3-クロロサリチリデン) -2-アミノ-1, 1-ジ (5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル) -1-プロパノール、(R) -N- (5-クロロサリチリデン) -2-アミノ-1, 1-ジ (5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル) -1-プロパノール、(R) - (3, 5-ジクロロサリチリデン) -2-アミノ-1, 1-ジ (5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル) -1-プロパノール、(R) -N- (3-フルオロサリチリデン) -2-アミノ-1, 1-ジ (5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル) -1-プロパノール、(R) -N- (5-フルオロサリチリデン) -2-アミノ-1, 1-ジ (5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル) -1-プロパノール、

【0015】

(R) -N- (3-ブロモサリチリデン) -2-アミノ-1, 1-ジ (5-tert-

r t-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロパノール、(R)-N-(5-ブロモサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロパノール、(R)-N-(3-メトキシカルボニルサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロパノール、(R)-N-(5-メトキシカルボニルサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロパノール、(R)-N-(3-シアノサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロパノール、(R)-N-(5-シアノサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロパノール、(R)-N-(3-フルオロ-5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロパノール、(R)-N-(3-メトキシサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロパノール、(R)-N-(5-メトキシサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロパノール、

【0016】

(R)-N-(3-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3, 5-ジニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3-クロロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-クロロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3, 5-ジクロロサリチリデン)-2-アミノ-1

, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3-フルオロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-フルオロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、

【0017】

(R)-N-(3-ブromoサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-ブromoサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3-メトキシカルボニルサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-メトキシカルボニルサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3-シアノサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-シアノサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3-フルオロ-5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3-メトキシサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-メトキシサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール等および前記各化合物の(R)が、(S)に代わった化合物が挙げられる。

【0018】

かかる光学活性なアミノアルコール化合物(1)には、R体およびS体の光学

活性体があるが、本発明にはそのどちらを用いてもよい。

【0019】

かかる光学活性なアミノアルコール化合物 (1) は、例えば特開 2001-278853 号公報等に記載の公知の方法に準じて製造することができる。

【0020】

銅化合物としては、例えば酢酸銅、ナフテン酸銅、オクチル酸銅等の炭素数 2～15 の有機カルボン酸銅、アセチルアセトナート銅、塩化銅、臭化銅、メタンスルホン酸銅、トリフルオロメタンスルホン酸銅、炭酸銅、水酸化銅等の一価または二価の銅化合物が挙げられる。かかる銅化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0021】

ルイス酸としては、例えば三塩化アルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリフェノキシアルミニウム、トリス (ペンタフルオロフェニル) アルミニウム等のアルミニウム化合物、例えば四塩化チタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ (n-ブトキシ) チタン等のチタン化合物、例えば三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯塩、トリエチルボラン、トリフェニルボラン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン等のボラン化合物、例えば四塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体、テトラ (n-ブトキシ) ジルコニウム等のジルコニウム化合物、例えば四塩化ハフニウム、四塩化ハフニウム・テトラヒドロフラン錯体等のハフニウム化合物等が挙げられ、アルミニウム化合物、チタン化合物、ホウ素化合物が好ましく、なかでもトリエトキシアルミニウム、トリス (ペンタフルオロフェニル) アルミニウム、テトライソプロポキシチタン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボランが好ましい。かかるルイス酸は単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0022】

本発明の光学活性な銅錯体は、光学活性なアミノアルコール化合物 (1) と銅化合物とルイス酸を、有機溶媒中で反応せしめることにより製造される。光学活性なアミノアルコール化合物 (1) の使用量は、銅化合物に対して、通常 0.5

～2モル倍であり、ルイス酸の使用量は、銅化合物に対して、通常0.3～5モル倍である。

【0023】

有機溶媒としては、本発明の光学活性な銅錯体が、ある程度溶解する溶媒であればよく、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、例えばヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶媒、例えばクロロホルム、ジクロロエタン、クロロブタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、例えば酢酸エチル、プロピオン酸エチル等のエステル系溶媒等の単独または混合溶媒が挙げられる。

【0024】

光学活性なアミノアルコール化合物(1)と銅化合物とルイス酸の反応温度は、通常0℃～溶媒の沸点以下の範囲である。

【0025】

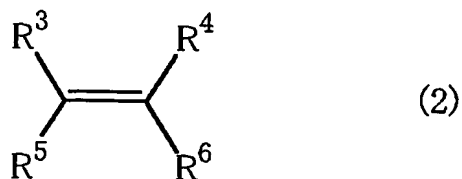
光学活性なアミノアルコール化合物(1)と銅化合物とルイス酸の反応は、有機溶媒中で、三者を混合すればよく、その混合順序は特に制限されない。また、光学活性なアミノアルコール化合物(1)と銅化合物を反応させ、得られる不斉銅錯体を取り出した後、該不斉銅錯体とルイス酸を反応させてもよい。

【0026】

光学活性なアミノアルコール化合物(1)と銅化合物とルイス酸を、有機溶媒中で反応せしめることにより、通常光学活性な銅錯体を含む溶液もしくは懸濁液が得られ、前記溶液もしくは懸濁液を、例えば濃縮処理、濾過処理等することにより、光学活性な銅錯体を取り出すことができる。また、光学活性な銅錯体を含む溶液もしくは懸濁液をそのまま後述するシクロプロパン化反応に用いてもよい。

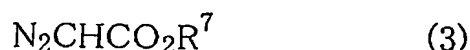
【0027】

続いて上記で得られた新規な光学活性な銅錯体の存在下に、一般式(2)



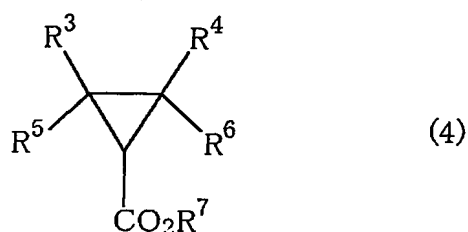
(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ同一または相異なって、水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルケニル基、アリール基またはアラルキル基を表わす。ただし、 R^3 と R^4 が同一の基を表わす場合は、 R^5 と R^6 は互いに異なる基を表わす。)

で示されるプロキラルなオレフィン類 (以下、オレフィン類 (2) と略記する。) と一般式 (3)



(式中、 R^7 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表わす。)

で示されるジアゾ酢酸エステル類 (以下、ジアゾ酢酸エステル類 (3) と略記する。) とを反応させて、一般式 (4)



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は上記と同一の意味を表わす。)

で示される光学活性なシクロプロパン化合物 (以下、光学活性なシクロプロパン化合物 (4) と略記する。) を製造する方法について、説明する。

【0028】

上記オレフィン類 (2) の式中、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 n -ペンチル基等の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基およびこれらアルキル基の一つもしくは二つ以上の水素原子が、前記ハロゲン原子で置換された、例えばクロロメチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロエチル基等が挙げられる。ハロゲン原子で置換されていてもよいアルケニル基としては、例えばビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素数 1 ~ 6 のアルケニル基およびこれらアルケニル基の一つまたは二つ以上の水素原子が、前記ハロゲン原子で置換された、例えば 1-クロロ-2-ブ

ロペニル基等が挙げられる。アリール基、アラルキル基としては、前記したものと同様のものが挙げられる。

【0029】

かかるオレフィン類(2)としては、例えばプロペン、1-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-クロロ-1-ブテン、2-ペンテン、2-ヘプテン、2-メチル-2-ブテン、2, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジエン、2-クロロ-5-メチル-2, 4-ヘキサジエン、2-フルオロ-5-メチル-2, 4-ヘキサジエン、1, 1, 1-トリフルオロ-5-メチル-2, 4-ヘキサジエン、2-メトキシカルボニル-5-メチル-2, 4-ヘキサジエン、1, 1-ジフルオロ-4-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 1-ジクロロ-4-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 1-ジブromo-4-メチル-1, 3-ペンタジエン、1-クロロ-1-フルオロ-4-メチル-1, 3-ペンタジエン、1-フルオロ-1-ブromo-4-メチル-1, 3-ペンタジエン、2-メチル-2, 4-ヘキサジエン、1-フルオロ-1, 1-ジクロロ-4-メチル-2-ペンテン、1, 1, 1-トリクロロ-4-メチル-3-ペンテン、1, 1, 1-トリブromo-4-メチル-3-ペンテン、2, 3-ジメチル-2-ペンテン、2-メチル-3-フェニル-2-ブテン、2-ブromo-2, 5-ジメチル-4-ヘキセン、2-クロロ-2, 5-ジメチル-4-ヘキセン、2, 5-ジメチル-6-クロロ-2, 4-ヘキサジエン等が挙げられる。

【0030】

上記ジアゾ酢酸エステル類(3)の式中、炭素数1~6のアルキル基としては、上記したものと同様のものが挙げられ、ジアゾ酢酸エステル類(3)としては、例えばジアゾ酢酸メチル、ジアゾ酢酸エチル、ジアゾ酢酸n-プロピル、ジアゾ酢酸イソプロピル、ジアゾ酢酸n-ブチル、ジアゾ酢酸イソブチル、ジアゾ酢酸tert-ブチル等が挙げられる。

【0031】

オレフィン類(2)の使用量は、ジアゾ酢酸エステル類(3)に対して、通常1モル倍以上であり、好ましくは1.2モル倍以上である。その上限は特になく、例えばオレフィン類(2)が液体である場合には、溶媒をかねて大過剰量用い

てもよい。

【0032】

光学活性な銅錯体は、前記のとおり (R) 体、(S) 体のいずれを用いてもよいし、その両者のいずれか一方が過剰な混合物を用いてもよい。かかる光学活性な銅錯体の使用量は、ジアゾ酢酸エステル類 (3) に対して、銅金属換算で、通常 0.0001~0.05 モル倍程度であり、好ましくは、0.0005~0.01 モル倍程度である。

【0033】

オレフィン類 (2) とジアゾ酢酸エステル類 (3) の反応は、通常アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気下で、光学活性な銅錯体、オレフィン類 (2) およびジアゾ酢酸エステル類 (3) の三者を混合させることにより実施され、その混合順序は特に制限されないが、通常は、光学活性な銅錯体とオレフィン類 (2) の混合物に、ジアゾ酢酸エステル類 (3) が加えられる。なお、光学活性な銅錯体を調製する際に、二価の銅化合物を用いた場合は、フェニルヒドラジン等の還元剤を共存させて反応を実施してもよい。

【0034】

オレフィン類 (2) とジアゾ酢酸エステル類 (3) の反応は、通常溶媒の存在下に実施され、溶媒としては、例えばジクロロメタン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶媒、例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、例えば酢酸エチル等のエステル系溶媒等の単独または混合溶媒が挙げられ、その使用量は特に制限されないが、容積効率や反応液の性状等を考慮すると、ジアゾ酢酸エステル類 (3) に対して、通常 2~30 重量倍、好ましくは 5~20 重量倍である。また、かかる溶媒は、予めオレフィン類 (2)、ジアゾ酢酸エステル類 (3)、光学活性な銅錯体と混合しておいてもよい。また、前記したとおり、オレフィン類 (2) が液体である場合には、かかるオレフィン類 (2) を溶媒として用いてもよい。

【0035】

本発明の光学活性な銅錯体は、低温でも高い触媒活性を有しているため、従来

よりも低い反応温度で反応を実施することができる。反応温度としては、通常-50～50℃、好ましくは-20～30℃である。

【0036】

反応終了後、例えば反応液を濃縮処理することにより、光学活性なシクロプロパン化合物(4)を取り出すことができる。取り出した光学活性なシクロプロパン化合物(4)は、例えば蒸留、カラムクロマトグラフィ等の通常の精製手段により、さらに精製してもよい。

【0037】

かかる光学活性なシクロプロパン化合物(4)としては、例えば光学活性な2-メチルシクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な2,2-ジメチル-3-(2,2-ジクロロ-1-エテニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な2,2-ジメチル-3-(2,2,2-トリクロロエチル)シクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な2,2-ジメチル-3-(2,2,2-トリブロモエチル)シクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な2,2-ジメチル-3-(2,2-ジブロモ-1-エテニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な2,2-ジメチル-3-(2,2-ジフルオロ-1-エテニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な2,2-ジメチル-3-(2-フルオロ-2-クロロ-1-エテニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な2,2-ジメチル-3-(2-フルオロ-2-ブロモ-1-エテニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、

【0038】

光学活性な2,2-ジメチル-3-(2-フルオロ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な2,2-ジメチル-3-(2-クロロ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な2,2-ジメチル-3-(2-クロロ-2,2,2-トリフルオロメチルエテニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な2,2-ジメチル-3-(2-メトキシカルボニル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な2,2-

ジメチルー 3- (2-クロロ-2-メチルプロピル) シクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な 2, 2-ジメチルー 3- (2-ブロモ-2-メチルプロピル) シクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な 2, 2-ジメチルー 3- (1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸メチル等、および上記メチルエステルが、例えばエチルエステル、*n*-プロピルエステル、イソプロピルエステル、イソブチルエステル、*tert*-ブチルエステル等に代わった化合物等が挙げられる。

【0039】

なお、かかる光学活性なシクロプロパン化合物 (4) は、公知の加水分解方法に準じて加水分解せしめることにより、R⁷ が水素原子である光学活性なシクロプロパンカルボン酸類に変換することもできる。

【0040】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものでない。なお、光学活性なシクロプロパン化合物の収率、トランス体/シス体比およびジアゾ酢酸エステル類の残存率は、ガスクロマトグラフィー分析の結果から算出した。

【0041】

また、光学活性なシクロプロパン化合物の光学純度は液体クロマトグラフィー分析の結果から、以下の式に基づき算出した。なお、以下の実施例で、トランス体とは、シクロプロパン環平面に対して、1位のエステル基と3位の2-メチルー1-プロペニル基とが、反対側にあるものをいい、シス体とは、シクロプロパン環平面に対して、1位のエステル基と3位の2-メチルー1-プロペニル基とが、同一側にあるものをいう。

【0042】

実施例 1

窒素置換した 50 mL シュレンク管に、(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール 8.73 mg、酢酸銅・一水和物 4.0 mg および酢酸エチル 5 mL を加え、内温

50℃で30分間混合攪拌した。この溶液に、チタンテトライソプロポキシド5.68mgを加え、さらに室温で10分攪拌、反応させ、光学活性な銅錯体を調製した。この光学活性な銅錯体を含む溶液に、フェニルヒドラジン4mgを添加後、2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン7.8gを加えて、内温20℃に調整した。同温度で、ジアゾ酢酸エチル1.14gを含む酢酸エチル溶液5mLを2時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに同温度で30分攪拌、反応させ、光学活性な2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを含む反応液を得た。光学活性な2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルの収率は、85% (ジアゾ酢酸エチル基準)、トランス体/シス体比=58/42、ジアゾ酢酸エチルの残存率は、0.1%であった。また、トランス体の光学純度は76% e. e.、シス体の光学純度は70% e. e.であった。

【0043】

比較例1

実施例1において、チタンテトライソプロポキシドを用いない以外は、実施例1と同様に実施して、光学活性な2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率58%、トランス体/シス体比=58/42で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、20%であった。また、トランス体の光学純度は75% e. e.、シス体の光学純度は70% e. e.であった。

【0044】

実施例2

実施例1において、ジアゾ酢酸エチルの滴下温度を0℃とした以外は、実施例1と同様に実施して、光学活性な2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率61%、トランス体/シス体比=57/43で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、3%であった。トランス体の光学純度は、84% e. e.、シス体の光学純度は、78% e. e.であった。

【0045】

比較例 2

実施例 2 において、チタンテトライソプロポキシドを用いない以外は、実施例 2 と同様に実施して、光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 35%、トランス体/シス体比 = 57/43 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、47% であった。トランス体の光学純度は、83% e. e.、シス体の光学純度は、78% e. e. であった。

【0046】

実施例 3

実施例 1 において、チタンテトライソプロポキシド 5.68 mg に代えてトリエトキシアルミニウム 3.57 mg を用いた以外は実施例 1 と同様に実施して、光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 92%、トランス体/シス体比 = 58/42 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、0.1% であった。トランス体の光学純度は、77% e. e.、シス体の光学純度は、71% e. e. であった。

【0047】

実施例 4

実施例 3 において、ジアゾ酢酸エチルの滴下温度を 0℃ とした以外は、実施例 3 と同様に実施して、光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 70%、トランス体/シス体比 = 57/43 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、5% であった。トランス体の光学純度は、84% e. e.、シス体の光学純度は、78% e. e. であった。

【0048】

実施例 5

実施例 1 において、チタンテトライソプロポキシド 5.68 mg に代えて四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体 7.55 mg を用いた以外は実施例 1 と同様に実施して、光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 65%、トランス体/シス体

比 = 58 / 42 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、0.1% であった。トランス体の光学純度は、71% e. e.、シス体の光学純度は、61% e. e. であった。

【0049】

実施例 6

実施例 1 において、チタンテトライソプロポキシド 5.68 mg に代えて四塩化ハフニウム・テトラヒドロフラン錯体 9.29 mg を用いた以外は実施例 1 と同様に実施して、光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 84%、トランス体/シス体比 = 58 / 42 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、0.1% であった。トランス体の光学純度は、76% e. e.、シス体の光学純度は、71% e. e. であった。

【0050】

実施例 7

実施例 1 において、チタンテトライソプロポキシド 5.68 mg に代えてトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン 10.24 mg を用いた以外は実施例 1 と同様に実施して、光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 96%、トランス体/シス体比 = 58 / 42 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、0.1% であった。トランス体の光学純度は、77% e. e.、シス体の光学純度は、71% e. e. であった。

【0051】

参考例 1

200 mL フラスコに、(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール 87.3 mg、酢酸銅・一水和物 40 mg および酢酸エチル 50 mL を加え、内温 50℃ で 30 分間混合撹拌した。室温まで冷却後、28 重量% ナトリウムメチラート/メタノール溶液 84.8 mg を加え、さらに 10 分撹拌、保持した。この反応液に、水 50 mL を加え、撹拌、静置後、油層を分離し、無水硫酸ナトリウムで脱水処理し

た後、硫酸ナトリウムを濾別し、濃縮処理し、[(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール]銅錯体の粉末 99.4 mg を得た。収率: 100%。

【0052】

実施例 8

窒素置換した 50 mL シュレンク管に、参考例 1 で得られた [(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール] 銅錯体 9.94 mg、トリエトキシアルミニウム 3.57 mg および酢酸エチル 5 mL を加え、室温で 10 分攪拌、反応させ、光学活性な銅錯体を含む溶液を得た。該光学活性な銅錯体を含む溶液に、フェニルヒドラジン 4 mg を添加後、2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン 7.8 g を加えて、内温 0℃ まで冷却した。同温度で、ジアゾ酢酸エチル 1.14 g を含む酢酸エチル溶液 5 mL を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに同温度で 30 分攪拌、反応させ、光学活性な 2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを含む反応液を得た。光学活性な 2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルの収率は、86%、トランス体/シス体比=57/43 であった。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、0.1% であった。トランス体の光学純度は、84% e. e.、シス体の光学純度は 79% e. e. であった。

【0053】

実施例 9

窒素置換した 50 mL シュレンク管に、参考例 1 で得られた [(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール] 銅錯体 9.94 mg、トリエトキシアルミニウム 3.57 mg および酢酸エチル 5 mL を加え、室温で 10 分攪拌し、光学活性な銅錯体を含む溶液を得た。該光学活性な銅錯体を含む溶液に、フェニルヒドラジン 4 mg を添加後、2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン 7.8 g を加えて、内温 20℃ まで冷却した。同温度で、ジアゾ酢酸 tert-ブチル 1.41 g を含む酢酸エチル溶液 5 mL を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに同温度で 30

分攪拌、反応させ、光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸 *tert*-ブチルを含む反応液を得た。光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸 *tert*-ブチルの収率は、90%、トランス体/シス体比=77/23であった。ジアゾ酢酸 *tert*-ブチルの残存率は、0.1%であった。トランス体の光学純度は、91% e. e.、シス体の光学純度は、62% e. e. であった。

【0054】

比較例 3

実施例 9 において、トリエトキシアルミニウムを用いない以外は、実施例 9 と同様にして反応を実施し、光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸 *tert*-ブチルを、収率 27%、トランス体/シス体比=79/21 で得た。ジアゾ酢酸 *tert*-ブチルの残存率は、48% であった。トランス体の光学純度は、91% e. e.、シス体の光学純度は、62% e. e. であった。

【0055】

参考例 2

200 mL フラスコに、(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-*tert*-ブチル-2-*n*-ブトキシフェニル)-1-プロパノール 127 mg、酢酸銅・一水和物 40 mg および酢酸エチル 50 mL を加え、内温 50℃ で 30 分間混合攪拌した。室温まで冷却後、28 重量% ナトリウムメチラート/メタノール溶液 84.8 mg を加え、さらに 10 分攪拌した。この反応液に水 50 mL を加え、攪拌、静置後、油層を分離し、無水硫酸ナトリウムで脱水処理し、硫酸ナトリウムを濾別後、濃縮処理し、[(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-*tert*-ブチル-2-*n*-ブトキシフェニル)-1-プロパノール] 銅錯体の粉末 139 mg を得た。収率: 100%。

【0056】

実施例 10

窒素置換した 50 mL シュレンク管に、参考例 2 で得られた [(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロパノール] 銅錯体 6.94 mg、トリエトキシアルミニウム 1.78 mg および酢酸エチル 5 mL を加え、室温で 10 分攪拌、反応させ、光学活性な銅錯体を含む溶液を得た。得られた光学活性な銅錯体を含む溶液に、フェニルヒドラジン 2 mg を添加後、2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン 7.7 g を加えて、内温 0℃ まで冷却した。同温度で、ジアゾ酢酸エチル 1.14 g を含む酢酸エチル溶液 5 mL を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに同温度で 30 分攪拌、反応させ、光学活性な 2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを含む反応液を得た。光学活性な 2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルの収率は、83%、トランス体/シス体比 = 49/51 であった。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、0.1% であった。トランス体の光学純度は、83% e. e.、シス体の光学純度は、68% e. e. であった。

【0057】

比較例 4

実施例 10 において、トリエトキシアルミニウムを用いない以外は実施例 10 と同様に実施して、光学活性な 2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 56%、トランス体/シス体比 = 50/50 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、6% であった。トランス体の光学純度は、82% e. e.、シス体の光学純度は、67% e. e. であった。

【0058】

参考例 3

200 mL フラスコに、(R)-N-(5-メトキシカルボニルサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール 89.9 mg、酢酸銅・一水和物 40 mg および酢酸エチル 50 mL を加え、内温 50℃ で 30 分間混合攪拌した。室温まで冷却後、28 重量% ナトリウムメチラー

ト／メタノール溶液 84.8 mg を加え、さらに 10 分攪拌した。この反応液に水 50 mL を加え、攪拌、静置後、油層を分離し、無水硫酸ナトリウムで脱水処理し、硫酸ナトリウムを濾別後、濃縮処理し、[(R)-N-(5-メトキシカルボニルサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール]銅錯体の粉末 102 mg を得た。収率: 100%。

【0059】

実施例 11

実施例 10 において、参考例 2 で得られた [(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロパノール]銅錯体 6.94 mg に代えて、参考例 3 で得られた [(R)-N-(5-メトキシカルボニルサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール]銅錯体 10.2 mg を用いた以外は実施例 10 と同様に実施して、光学活性な 2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 72%、トランス体／シス体比 = 57/43 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、11% であった。トランス体の光学純度は、85% e. e.、シス体の光学純度は、80% e. e. であった。

【0060】

比較例 5

実施例 11 において、トリエトキシアルミニウムを用いない以外は実施例 11 と同様に実施して、光学活性な 2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 35%、トランス体／シス体比 = 58/42 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、45% であった。トランス体の光学純度は、84% e. e.、シス体の光学純度は、79% e. e. であった。

【0061】

参考例 4

参考例 3 において、(R)-N-(5-メトキシカルボニルサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール 89.9

mg に代えて、(R)-N-(5-シアノサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール 83.3 mg を用いた以外は、参考例 3 と同様に実施して、[(R)-N-(5-シアノサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール] 銅錯体の粉末 95.6 mg を得た。収率: 100%。

【0062】

実施例 12

実施例 10 において、参考例 2 で得られた [(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロパノール] 銅錯体 6.94 mg に代えて、参考例 4 で得られた [(R)-N-(5-シアノサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール] 銅錯体 9.56 mg を用いた以外は、実施例 10 と同様に実施して、光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 52%、トランス体/シス体比=57/43 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、26% であった。トランス体の光学純度は、85% e. e.、シス体の光学純度は、80% e. e. であった。

【0063】

比較例 6

実施例 12 において、トリエトキシアルミニウムを用いない以外は、実施例 12 と同様に実施して、光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 29%、トランス体/シス体比=58/42 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、59% であった。トランス体の光学純度は、84% e. e.、シス体の光学純度は、79% e. e. であった。

【0064】

比較例 7

実施例 10 において、参考例 2 で得られた [(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシ

フェニル) - 1 - プロパノール] 銅錯体 6.94 mg に代えて、[(R) - N - サリチリデン - 2 - アミノ - 1, 1 - ジ (2 - メトキシフェニル) - 1 - プロパノール] 銅錯体 22.65 mg を用いた以外は実施例 10 と同様に実施して、光学活性な 2, 2 - ジメチル - 3 - (2 - メチル - 1 - プロペニル) シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 6 %、トランス体 / シス体比 = 59 / 41 で得た。二量化副生物の副生率は、6 %、ジアゾ酢酸エチルの残存率は、84 % であった。トランス体の光学純度は、50 % e. e.、シス体の光学純度は、49 % e. e. であった。

【0065】

比較例 8

比較例 7 において、トリエトキシアルミニウムを用いない以外は、比較例 7 と同様に実施して、光学活性な 2, 2 - ジメチル - 3 - (2 - メチル - 1 - プロペニル) シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 5 %、トランス体 / シス体比 = 59 / 41 で得た。二量化副生物の副生率は、10 %、ジアゾ酢酸エチルの残存率は、84 % であった。トランス体の光学純度は、48 % e. e.、シス体の光学純度は、47 % e. e. であった。

【0066】

【発明の効果】

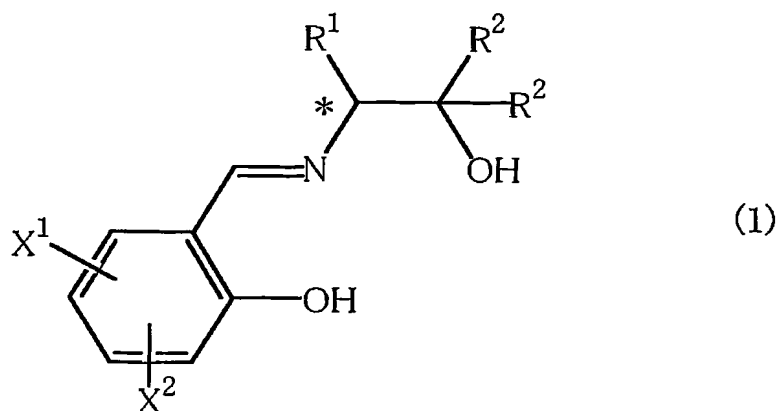
本発明によれば、低い反応温度でも、収率よくまた光学純度よく光学活性なシクロプロパン化合物を製造することができるため、工業的に有利である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プロキラルなオレフィン類とジアゾ酢酸エステル類との反応において、低い反応温度でも良好な触媒活性を示す光学活性な銅錯体を提供すること。

【解決手段】 一般式 (1)



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ同一または相異なって、低級アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表わす。ここで、低級アルキル基、アラルキル基またはアリール基は置換基を有していてもよい。 X^1 および X^2 はそれぞれ同一または相異なって、低級アルコキシ基、ニトロ基、低級アルコキシカルボニル基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。また、*は不斉炭素原子を表わす。)

で示される光学活性なアミノアルコール化合物と銅化合物とルイス酸を有機溶媒中で反応せしめてなる光学活性な銅錯体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 3 7 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社